

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092482 A1

(51) 国際特許分類: B01D 53/94, F01N 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002881

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱自動車工業株式会社 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区港南二丁目 1 6 番 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 棚田 浩 (TANADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区港南二丁目 1 6 番 4 号 三菱自動車工業株式会社内 Tokyo (JP). 田代 啓介 (TASHIRO, Keisuke) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区港南二丁目 1 6 番 4 号 三菱自動車工業株式会社内 Tokyo (JP). 瀬戸 博邦 (SETO, Hirokuni) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区港南二丁目 1 6 番 4 号 三菱自動車工業株式会社内 Tokyo (JP). 守本 健児 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区港南二丁目 1 6 番 4 号 三菱自動車工業株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 達也 (OKUBO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒

1130033 東京都文京区本郷 7 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 小倉 賢 (OGURA, Masaru) [JP/JP]; 〒1130033 東京都文京区本郷 2 丁目 1 1 番 1 6 号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長門 侃二 (NAGATO, Kanji); 〒1050004 東京都港区新橋 5 丁目 8 番 1 号 S K K ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

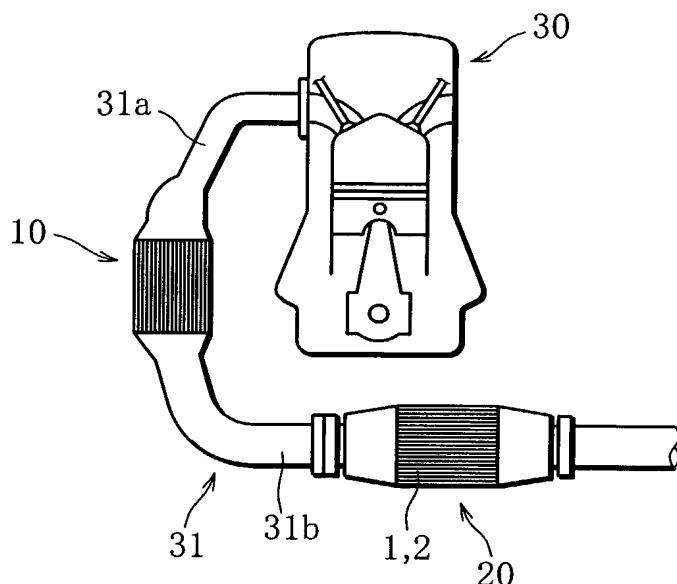
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS CLARIFICATION APPARATUS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化装置



(57) Abstract: An exhaust gas clarification apparatus having, in a passage (31) for an exhaust gas from an internal combustion engine (30), an absorbing catalyst (2) which comprises a zeolite having a three-dimensional structure, in which ring structures having different number of members intersect with one another, and is capable of holding HC therein until a clarification catalyst for HC in the exhaust gas reaches the temperature required for the appropriate action of the clarification catalyst.

(57) 要約: 内燃機関(30)の排気通路(31)に、異なる員環数の環状構造が交差する三次元構造を持つゼオライトからなる吸着触媒(2)を設け、排ガス中のHCを浄化する触媒が適正に働く温度までHCを吸着触媒(2)に保持可能とする。

WO 2005/092482 A1



— 補正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス浄化装置

技術分野

- 5 本発明は、エンジンからの排ガスを浄化する装置に関する。

背景技術

- 従来より、エンジンの排気通路に各種のゼオライト（FER型、MOR型、FAU型、MFI型、 β 型ゼオライト等）からなる吸着剤を設け、エンジンの冷態
10 始動時に排ガス中に含まれるHCを当該吸着剤に吸着させる技術が開発されている。

- しかしながら、一般にゼオライトは吸着したHCを温度上昇に伴い脱離する特性を有しており、実用上は、HCを浄化する触媒（三元触媒等）が適正に働く温度まで昇温し活性化した後に当該ゼオライトからのHCの脱離が開始されることが望ましい。
15

そこで、上記各種のゼオライトに種々の条件を付加し、HC吸着剤の最適化を図った排ガス浄化システムが開発されている（日本国特開2003-290661号公報、日本国特開2002-239346号公報参照）。

- ところが、従来の主として β 型ゼオライトを用いたHC吸着剤では、HCを浄
20 化する触媒（三元触媒等）が適正に働く温度まで昇温する前の時点でゼオライトからのHCの脱離が始まってしまい、吸着したHCを十分に浄化しきれていないという問題がある。また、Ag等の金属をHC吸着剤とともに担持させる技術は、HCの脱離温度に有効であるが、排ガス浄化装置として用いるには耐熱性が高くないという問題がある。

25

発明の開示

本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、その目的とするところは、排ガス中のHCを浄化する触媒が適正に働く温度までHCを吸着剤に保持可能に図った排ガス浄化装置を提供することにある。

上記した目的を達成するために、本発明の排ガス浄化装置では、内燃機関の排
5 気通路に、異なる員環数の環状構造が交差する三次元構造を持つゼオライトを有する吸着剤を設けた。従って、従来の β 型ゼオライトに比べ、吸着触媒へのHC吸着量を確保し、当該吸着したHCの脱離をより一層抑制することができる。

この際、隣り合う同じ員環数の前記環状構造の中心線は一致していないのがよい。これにより、形成される細孔の構造によって吸着したHCの脱離を抑制する
10 ことができる。

また、前記異なる員環数のうち、一方の員環数を持つ環状構造は排ガス中のHC吸着機能を有し、他方の員環数を持つ環状構造は吸着されたHCの放出を妨げる機能を有しているのが好ましい。これにより、HCの吸着量が多いとともに、HCの脱離を高温まで抑制することができる。

15 好ましくは、前記異なる員環数は、10と12である。従って、12員環数の細孔によってHCを吸着し易くできるとともに、10員環数の細孔によって吸着したHCの脱離を抑制することができる。

この際、前記ゼオライトは、三次元構造の一方向に員環数10の孔を持ち、残りの二方向に員環数12の孔を持っているのがよい。これにより、従来の β 型ゼ
20 オライトに比べ、吸着したHCの脱離を抑制し、当該吸着したHCを高温域まで保持することができる。

また、前記ゼオライトの組成比シリカ／アルミナは20～1500に設定されるのがよく、特に20～300に設定されるのが好ましい。従って、HCの吸着性能を損なうことなく、吸着性能を高く保ち耐熱性をも確保することができる。

25 また、前記ゼオライトの組成比シリカ／アルミナは、900℃で前記ゼオライトの組織に崩れがないように設定されるのが望ましい。これにより、ゼオライト

の組織が崩れにくく、ゼオライト触媒の耐久性が向上する。

また、前記ゼオライトの担持量は、 $90\text{ g/L} \sim 130\text{ g/L}$ に設定されるのがよい。これにより、十分な吸着量を確保でき、HCの浄化性能を向上させることができる。

- 5 また、前記ゼオライトに、Ag, Mn, Fe, Ni, Cuから選ばれる1つ以上の元素を含むのがよい。これにより、吸着剤からHCの脱離が始まる温度を上げることができる。

- 10 また、前記吸着剤が担体に担持されるとともに、前記担体の下流側に三元触媒物質が担持されているのが好ましい。これにより、吸着剤から脱離したHCを下流側の三元触媒物質で浄化することができる。

また、前記吸着剤が担体に担持されるとともに、前記吸着剤の表面に三元触媒層が形成されているのが好ましい。これにより、放出されるHCを確実に浄化することができる。

- 15 この際、前記三元触媒層にCeを含むのがよい。これにより、Ceの酸素吸蔵機能 (O_2 ストレージ機能) によって、三元触媒層がHC, COの多い還元雰囲気中にあってもHCを良好に酸化除去可能である。

- 20 また、この際、前記ゼオライトの担持量は、前記内燃機関の冷態始動時から前記三元触媒層の活性時までの間に前記内燃機関から排出されるHCの総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されるのがよい。これにより、冷態始動時のHC放出を確実に抑制することができる。

また、前記担体の上流には、上流側三元触媒が設けられているのが好ましい。従って、上流側三元触媒が少しでもHCを浄化することで、上流側三元触媒下流の排ガス中のHC量を減少させ、吸着剤に吸着されるHCの量を減少させることができる。

- 25 この際、前記上流側三元触媒のセル密度は、前記担体のセル密度よりも高く構成されているのがよい。これにより、上流側三元触媒の昇温速度が向上し、HC

をより効率よく浄化することができる。

また、この際、前記ゼオライトの担持量は、前記エンジンの冷態始動時から前記上流側三元触媒の活性時までの間に前記エンジンから排出されるHCの総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されるのがよい。これにより、上流側触媒が活性化されるまでの間に放出されるHCが外に排出されるのを抑制することができる。

また、前記吸着剤は160℃以上の温度でHC放出能力が最大となるのがよい。これにより、HCの浄化率を向上させることができる。

より好ましい態様として、内燃機関の排気通路に、CON型の構造をもつゼオライトを有する吸着剤を設けるのがよく、この場合、前記ゼオライトは、環状構造が交差する三次元構造をもつSSZ-26またはSSZ-33であるのが望ましい。これにより、従来のβ型ゼオライトに比べ、吸着したHCの脱離をより一層抑制し、当該吸着したHCを高温域まで良好に保持することができる。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る排ガス浄化装置を模式的に示す構成図；

図2は、UCCの三元触媒層及びHC吸着層の積層構造を示す断面図；

図3は、CON型ゼオライトの結晶構造を模式的に示す図；

図4は、CON型ゼオライトのHC吸着量と、温度遷移によるHC排出量との関係を示す図；

図5は、UCCの担体を前段部と後段部とに分割した他の実施形態に係る排ガス浄化装置を模式的に示す構成図；

図6は、エンジンに新品のUCCを装着した場合の温度とUCCからのHC排出量（即ち、HC脱離量）との関係を示す試験結果；

図7は、図6と同一の結果を温度域毎に棒グラフで示す図；

図8は、UCCの耐熱試験後の試験結果；

図9は、CON型ゼオライトの組成比 $S i / A l$ とNMHC排出低減率との関係を示す図；

図10は、CON型ゼオライトの量とNMHC排出低減率との関係を示す図；
及び

- 5 図11は、CON型ゼオライトに遷移金属を担持したときのHC脱離温度の変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。

- 10 図1は本発明の一実施形態としての排ガス浄化装置を模式的に示す構成図であり、図2は排ガス浄化装置において使用される触媒の三元触媒層及びHC吸着層の積層構造を示す断面図である。

図1に示すように、本発明の一実施形態である排ガス浄化装置は、エンジン本体（以下、単にエンジンという）30に接続された排気通路31の上流部（ここでは排気マニホールド）31aに介装された近接触媒（MCC:Manifold Catalytic Converter）10と、排気通路31の下流部31bに介装された床下触媒（UCC: Under-floor Catalytic Converter）20とを備えて構成されている。

MCC10は、三元触媒として構成されている。

- 20 また、UCC20のキャタリストケース内部には、多数のセル孔を有する担体が装備され、この担体には、パラジウムPdーロジウムRh系の三元触媒成分と、シリカSiとアルミナAlとを主体とするCON型ゼオライトからなり排ガス中のHCを吸着可能なHC吸着剤とが担持されている。

- 25 詳しくは、図2に示すように、HC吸着剤は、HC吸着層2として担体3の各セル孔3aの内周面に配設されており、このHC吸着層2の表面に、三元触媒成分が三元触媒層1として積層形成されている。

図3にはCON型ゼオライトの結晶構造が模式的に示されている。

CON型ゼオライトは、異なる員環数の環状構造が交差する三次元構造を有し、結晶体内に環状構造によって径の異なる二種類の細孔構造（員環数10の細孔及び員環数12の細孔）を有している。

また、CON型ゼオライトでは、細孔を形成する単位結晶構造中のそれぞれの面から三次元構造の細孔が構成されており、積層すると隣り合う同じ員環数の環状構造の中心線が一致しない状態で細孔通路が構成されている。

このような構造上の特徴から、CON型ゼオライトは、HCが員環数12の孔から結晶体内に浸入し易いという特性を有している。一方、員環数10の孔からHCは結晶体内に浸入するが、その浸入は員環数12の孔の場合に比べて緩やかであり、よって員環数10の孔はHCの通り抜けも緩やかになるという特性を有している。

そして、CON型ゼオライトは、一旦結晶体内の奥部に浸入したHCについては、上記積層すると隣り合う同じ員環数の環状構造の中心線が一致しないことによる入り組んだ細孔通路によって吸着されたHCの通り抜けが困難になるとともに、三次元方向中の一次元方向へのHCの通り抜けが員環数10の小径の細孔によって緩やかになり、温度が上昇してもHCが結晶体外に放出され難いという特性を有している。

つまり、CON型ゼオライトは、員環数12の大径の細孔がHCの吸着を促し、員環数10の小径の細孔が高温域においてのHCの脱離を抑制するという特性を有している。

また、HCはゼオライトの主体成分であるSiとAlのうちAlに吸着し易いという特性を有し、実験により、CON型ゼオライトにおいても、Alの量が多いほど、即ちシリカSiとアルミナAlの組成比Si/Alを小さくするほどHC吸着層2の吸着性能を向上させることが確認された。

一方、ゼオライト構造中のAlの量が多いほど、つまりSi/Al組成比を小さくするほど、高温により構造中のAlの結合が離れて組成が崩れ易いという特

性を有する。

しかしながら、実験によれば、CON型ゼオライトにおいては、Si/Al 組成比を小さく設定した場合でも、高温の排ガスに曝されたゼオライトの組成に崩れがそれほど見られず、従来のゼオライトよりもHC吸着層2の高温吸着性能及び脱離抑制性能が高いことが確認された。

従って、本実施態様では、排ガスによる高温時（例えば、900℃）でもゼオライト構造中のAlの崩れが少なく且つHC吸着層2の吸着性能が高くなる領域内においてCON型ゼオライトの組成比Si/Alを設定するようにしている。

即ち、CON型ゼオライトは、β型ゼオライト等と比較したとき、より小さい組成比Si/Alに設定した場合でも高いHC吸着性能を示し且つ耐熱性が高くまた耐久性にも優れている。後に示す実験によれば、CON型ゼオライトでは組成比Si/Alは20～1500程度の領域内に設定されることが好ましく、特に組成比Si/Alが20～300程度に設定されるとHCの放出性能を損なうことなく、吸着性能を高く保ち且つ耐熱性をも確保することができる。

また、HCの吸着量はゼオライトの量に比例するため、ゼオライトの量が少ないと脱離するHCの脱離速度が速くなる一方、逆にゼオライトの量が多いと脱離するHCの脱離速度は遅くなるものの熱容量が増加して昇温作用が低下する傾向にある。

一方で、HCの脱離速度は吸着量に反する傾向にあることも解っている。つまり、ゼオライトの量によって吸着可能なHCの量が決まっているが、図4に示すように、ゼオライトが吸着可能な量に対して吸着されたHC量が多いほど吸着されたHCの脱離がより低温で多くなる一方、吸着可能な量に対して吸着されたHCの量が少ないほど吸着されたHCの脱離をより高温まで抑制することができる。実験により、CON型ゼオライトにおいても同様の傾向を示すことが確認された。

従って、ここでは、上記組成比Si/Alの最適化を図るとともに、熱容量の許容範囲を超えない程度の領域内においてCON型ゼオライトの量を設定するよ

うにしている。さらに、エンジン30の冷態時からMCC10の活性時までの間に排出されるHCの総量よりも大きい量のHC吸着能力を有するようにCON型ゼオライトの量を設定するようにしている。実験によれば、CON型ゼオライトをHC吸着層2中に90g/L~130g/L程度含むようにすると、十分なHCの吸着量を確保でき、好ましい。

また、ゼオライトの化学吸着特性はオレフィン等の不飽和炭化水素の吸着が支配的であるため、三元触媒層1の貴金属としてオレフィン系の酸化に優れるPdを用いるとHCの吸着及び脱離酸化が促進される傾向にあり、実験によりCON型ゼオライトにおいても同様の傾向を示すことが確認された。

10 従って、本実施態様では、三元触媒層1にパラジウムPd-ロジウムRh系の貴金属を用いている。

また、UCC20の担体3のセル孔3aは、そのセル密度が大きいほどHC吸着層2の表面積が増加し、担持可能な吸着剤の量、即ちゼオライトの量が増加するため、HCを吸着し易くなる傾向にあるが、この点についても、実験により、CON型ゼオライトにおいて同様の傾向を示すことが確認された。

従って、本実施態様では、UCC20の担体セル密度を吸着剤（ゼオライト）の総量で最適化するようにしている。

また、排気通路の上流側にあるMCC10の担体セル密度は、該下流側にあるUCC20の担体セル密度よりも高く設定されている。セル密度を高くすると、エンジン30から排出される排気ガスと三元触媒物質の接触面積が増え、エンジンより排出されるHCがより多く酸化されるため、その反応熱により昇温特性が向上する。さらに、セル密度を高くするために担体の壁の厚さを薄くして密度を高める場合は、壁の厚さが薄くなることによってヒートマスが低減される。これにより、該MCC10の昇温特性が向上し、活性までの時間を短縮することができることになり、エンジン30の冷態始動時に排出されるHCの量が低減される。従って、UCC20のHC吸着層2により吸着されるHCの総量が低減され、H

C吸着層2においてHCが吸着し易くなり、UCC20の容量を減少することができる。

5 なお、図5に示すように、他の実施形態としてUCC20の担体3を上流部と下流部とに分割し、それぞれにHC吸着層2と三元触媒層1とを形成するようにしてもよく、この場合、上流部の担体セル密度を大きくし、下流部の担体セル密度を小さくするとHC吸着層2においてHCを吸着し易くなる傾向にあり、実験によりCON型ゼオライトにおいても同様の傾向を示すことが確認された。従って、UCC20の担体3を上流部と下流部とに分割した場合には、上流部の担体セル密度を大きくする一方、下流部の担体セル密度を小さくし、それぞれにHC
10 吸着層2と三元触媒層1とを形成するのが好ましい。

 以上のような排ガス浄化装置は、エンジン30の冷態時には、主として排ガスにより早期に昇温する上流側のMCC10により排ガス浄化が行われるが、MCC10によって浄化しきれなかった排ガス中のHCがUCC20のHC吸着層2に吸着される。そして、エンジン30の暖機に伴いMCC10が昇温し三元触媒
15 としての機能が活性化されると、MCC10により排ガスが浄化される。この際、高温の排ガスによってMCC10の昇温速度は高速化されており、三元触媒としての機能は早期に活性化することになる。これより、上流側のMCC10が少しでもHCを浄化することによって、MCC10下流側の排ガス中に含まれるHC量を減少させ、UCC20のHC吸着層2に吸着されるHCの吸着量を減少させ
20 ることができる。

 ここで、上述したように、UCC20は、エンジン30の冷態時からMCC10の活性時までの間に排出されるHCの総量よりも大きい量のHC吸着能力を有するようにゼオライトの量が設定されている。従って、その後、UCC20が昇温し活性化が促進されると、UCC20のHC吸着層2からHCの脱離が始まる
25 が、HC吸着層2と同じく昇温し活性化された三元触媒層1によって、吸着層2から脱離したHCが浄化される。よって、HCの吸着層2の容量を小さくできる

とともに、冷態時の排ガス中に含まれるHCを大幅に削減することができる。

また、当該排ガス浄化装置では、高温の排ガスによってMCC10の昇温速度は高速化されており、三元触媒としての機能は早期に活性化することになる。故に、UCC20のHC吸着層2がHCの吸着を開始してからMCC10がHCを
5 浄化可能な温度（活性化温度）まで昇温する時間を極めて短時間にでき、MCC10の低温時に浄化できなかったHCをUCC20のHC吸着層2で吸着させ、UCC20の活性時にHC吸着層2から脱離したHCをUCC20の三元触媒層1によって良好に浄化することが可能である。これより、MCC10で処理されずに排出されるHCを大幅に削減することができる。

10 なお、MCC10のさらなる早期活性化を実現するため、エンジン30において排気昇温のための点火時期リタードを行うようにしてもよい。さらに、エンジン30が筒内噴射型エンジンである場合においては、膨張行程で燃料の追加噴射（副噴射）を行うことも排気昇温に有効である。

ここでは員環数10の細孔と員環数12の細孔とを有したCON型ゼオライト
15 を用いて説明したが、員環数10の細孔と員環数12以上の細孔とを有したCON型ゼオライトを用いるようにしてもよいし、3種類以上の員環数を有したゼオライトを用いるようにしてもよい。

[実施例]

以下、上記のように構成される本発明に係る排ガス浄化装置の具体的な実施例
20 について説明する。

先ず、UCCにおける三元触媒層及びHC吸着層の作製手順について説明する。

(1) HC吸着層の作製

水中に、吸着剤であるCON型ゼオライト（製品名：シェブロン製SSZ-33またはSSZ-26）と、 SiO_2 ゾルとして吸着剤重量の10wt%の SiO_2
25 とを混合し、50wt%の水中分散水溶液をボールミルにより分散混合を実施し、HC吸着層のスラリーを調製した。

その後、このスラリーをコージライト製ハニカム（1 L）に目的重量を付着させて乾燥させた後、空気中にて500℃で焼成してHC吸着層を形成した。

（2）三元触媒層の作製

5 目的の貴金属の塩をγ-アルミナとともに、ボールミルにより粉碎混合を実施し、固形分として50wt%のスラリーを調製した。

その後、HC吸着層を被覆したコージライト製ハニカムに目的重量を付着させて乾燥させた後、HC吸着層と同様に、空気中にて500℃で焼成して三元触媒層を形成した。

（3）熱処理

10 HC吸着層及び三元触媒層を形成した後、エンジンにて、リーン空燃比（A/F=2.3）及びリッチ空燃比（A/F=1.3）の雰囲気において触媒中心温度950℃で40時間処理を行った。

次に、上記のように三元触媒層及びHC吸着層の作製される吸着触媒の評価結果について説明する。

15 ここでは、先ず、HC吸着のみについて、CON型ゼオライトを使用した場合とβ型ゼオライトを使用した場合とのHC脱離温度の比較を行った。なお、ゼオライトは粉体を使用して吸着HCとしてはトルエンを用いた。

図6を参照すると、新品のゼオライトを用いた場合のHC排出量（即ち、HC脱離量）のTPD（Temperature Programmed Desorption）試験によるプロファイル結果がCON型ゼオライトとβ型ゼオライトとで比較して線図で示されており、
20 図7を参照すると、同一の結果が温度域毎に棒グラフで比較して示されている。

これら図6、図7に示すように、HC吸着層にCON型ゼオライトを用いた場合（実線）には、β型ゼオライトを用いた場合（破線）に比べ、低温域でのHC脱離量が減少するとともに、高温域でのHC脱離量が飛躍的に増大している。特に160℃以上でHC放出量が大きくなるとともに、200℃近傍で放出量のピークを迎えている。即ち、CON型ゼオライトを使用した場合には、β型ゼオラ

25

イトを用いた場合よりも多くのHCが三元触媒層の最低活性化温度（約200℃）を越えるまでHC吸着層内に保持され、当該保持されたHCが当該最低活性化温度を越えた後において脱離されている。

つまり、CON型ゼオライトは、上述したように三次元の細孔構造を有し且つ

5 細孔を形成する単位結晶内に員環数10の小径の細孔と員環数12の大径の細孔の二種類の細孔を有するという特徴を備え、員環数12の大径の細孔がHCの吸着を促し、員環数10の小径の細孔がHCの脱離を抑制するという特性を有しているのであるが、当該試験結果により、排ガス中のHCの多くを三元触媒層が最低活性化温度（約200℃）を越えるまでHC吸着層内に吸着保持し、当該最低

10 活性化温度を越えた後において脱離させることが可能であり、吸着触媒のHC吸着層にCON型ゼオライトを採用することがHC浄化性能の向上に極めて有効であることが検証された。

なお、図8を参照すると、当該ゼオライトを10%水蒸気中で5時間に亘り800℃に保持した耐熱試験後の試験結果が図6と同様に示されているが、同図に

15 示すように、耐熱試験後においても、HC吸着層にCON型ゼオライトを用いた場合の方が、新品のときに比べ性能は劣るものの、β型ゼオライトを用いた場合よりも三元触媒層が最低活性化温度（約200℃）を越える領域でのHC脱離量が遙かに多くなっている。これより、HC吸着層にCON型ゼオライトを採用した吸着触媒が実用上も十分に耐え得るものであることが検証された。

20 そして、UCC20のHC吸着層にCON型ゼオライトを用いた場合において、さらに、CON型ゼオライトの組成比Si/Al、CON型ゼオライトの量、三元触媒層の貴金属の種類、担体の一体または分割の別、担体セル密度を変えてUCCから排出されるHCに関するNMHC（Non Methane Hydro Carbon）排出低減率（排気系全体のHC浄化率）の比較評価を行った。

25 なお、MCC10については、ここでは、パラジウムPd-ロジウムRh系の触媒成分を主体とし、担体容量0.7L、担体セル密度2mil/900cell、Pd

／Rh＝2．1／0．3〔g／L〕として作製した。

また、MCC10の早期活性化を実現するため、ここでは点火時期リタードによる昇温制御を併せて行った。

表1を参照すると、UCC20のCON型ゼオライトの組成比Si／Alを変
5 化させてエンジン始動直後のコールドNMHC排出低減率を調べた結果が示されている。また、図9を参照すると、当該結果に基づくCON型ゼオライトの組成比Si／AlとNMHC排出低減率との関係が示されている。

〔表1〕

	UCC				NMH
担体 (セル密度)	容量	三元触媒層	HC吸着層		C排出 低減率
		貴金属種類	Si / Al	量	
4.3mil/600cell	1L	Pd/Rh=3/0.3	20	100g/L	75
同上	同上	同上	100	同上	80
同上	同上	同上	1000	同上	80
同上	同上	同上	2000	同上	50

10 表1及び図9によれば、CON型ゼオライトを用いたUCCにおいてはCON型ゼオライトの組成比Si／Al＝100～1000のときのNMHC排出低減率が約80％で最も大きく、組成比Si／Al＝20～1500程度であれば、HC浄化率を高く維持することが可能である。特にSi／Al＝20～300に
15 設定した場合は、HC吸着量と耐熱性とが高い状態でHC排出低減率を高めることができる。

表2を参照すると、組成比Si／Al＝100のCON型ゼオライトを用いたUCC20において、CON型ゼオライトの量を変化させてNMHC排出低減率を調べた結果が示されている。また、図10を参照すると、当該結果に基づくCON型ゼオライトの量とNMHC排出低減率との関係が示されている。

[表 2]

	UCC				NMH
担体 (セル密度)	容量	三元触媒層	HC吸着層		C排出 低減率
		貴金属種類	Si / Al	量	
4.3mil/600cell	同上	Pd/Rh=3/0.3	100	50g/L	60
同上	同上	同上	同上	100g/L	80
同上	同上	同上	同上	150g/L	75

表 2 及び図 10 によれば、CON 型ゼオライトを用いた UCC 20 においては当該 CON 型ゼオライトの量が 100 g/L のときの NMHC 排出低減率が 80 % で最も大きく、90 g/L ~ 130 g/L 程度であれば、HC 浄化率を高く維持することが可能である。これより、CON 型ゼオライトの量については 90 g/L ~ 130 g/L 程度となるように設定する。

表 3 を参照すると、さらに 100 g/L の CON 型ゼオライトを用いた UCC 20 において、三元触媒層の貴金属の種類をパラジウム Pd - ロジウム Rh 系の貴金属を主体とした場合と、白金 Pt - ロジウム Rh 系の貴金属を主体とした場合とに変えて NMHC 排出低減率を調べた結果が示されている。なお、Rh に対する Pd、Pt の混合比が異なるが、これらは、それぞれ Pd、Pt を用いて最適な三元触媒層を作製する場合の代表的な混合比を示している。

[表 3]

	UCC				NMH
担体 (セル密度)	容量	三元触媒層	HC吸着層		C排出 低減率
		貴金属種類	Si / Al	量	
4.3mil/600cell	1L	Pd/Rh=3/0.3	100	100g/L	80
同上	同上	Pt/Rh=2.5/0.5	同上	同上	70

表 3 によれば、CON 型ゼオライトを用いた UCC 20 においては三元触媒層が Pd-Rh 系の貴金属を主体としたときの方が Pt-Rh 系の貴金属を主体としたときの NMHC 排出低減率よりも大きい。これは、上述したように、ゼオライトの化学吸着特性はオレフィン等の不飽和炭化水素の吸着が支配的であるため、
5 このオレフィン系の酸化に優れる Pd が HC の吸着及び脱離酸化に大きく貢献するためと考えられる。これより、三元触媒層については Pd-Rh 系の貴金属が主体となるように設定する。

表 4 を参照すると、担体を一体または分割とし、担体セル密度を変化させて NMHC 排出低減率を調べた結果が示されている。具体的には、表 4 には、①担体
10 容量 1 L で担体セル密度 4.3 ml/600 cell とした場合、②担体容量 1 L で担体セル密度 2.5 ml/900 cell とした場合、また、図 5 に示すように、③担体を前段部 0.4 L と後段部 0.6 L とに分割し、どちらも担体セル密度 4.3 ml/600 cell とした場合、④担体を前段部 0.4 L と後段部 0.6 L とに分割し、
15 どちらも担体セル密度 2.5 ml/900 cell とした場合、⑤担体を前段部 0.4 L と後段部 0.6 L とに分割し、前段部を担体セル密度 2.5 ml/900 cell とし、後段部を担体セル密度 4.3 ml/600 cell とした場合、⑥担体を前段部 0.4 L と後段部 0.6 L とに分割し、前段部を担体セル密度 4.3 ml/600 cell とし、後段部を担体セル密度 2.5 ml/900 cell とした場合について NMHC 排出低減率を調べた結果が示されている。

[表 4]

		UCC				NMH
	担体 (セル密度)	容量	三元触媒層	HC吸着層		C排出 低減率
			貴金属種類	Si / Al	量	
①	4.3mil/600cell	1L	Pd/Rh=3/0.3	100	100g/L	80
②	2.5mil/900cell	同上	同上	同上	同上	85
③	4.3mil/600cell	0.4L 0.6L	同上	同上	同上	82
④	2.5mil/900cell	0.4L 0.6L	同上	同上	同上	85
⑤	2.5mil/900cell 4.3mil/600cell	0.4L 0.6L	同上	同上	同上	86
⑥	4.3mil/600cell 2.5mil/900cell	0.4L 0.6L	同上	同上	同上	80

表 4 によれば、CON 型ゼオライトを用いた UCC 20 においては、①の場合
と②の場合とを比較すると、担体セル密度 2.5mil/900cell とした場合（セ
5 ル密度大）の方が、担体セル密度 4.3mil/600cell とした場合（セル密度小）
よりも NMHC 排出低減率が高い。これは、セル密度が大きくなるほど HC 吸着
層の表面積が増加し、HC が吸着し易くなるためと考えられる。これより、担体
を分割せず一体とした場合には、担体セル密度が大きくなるように設定する。

また、③の場合と④の場合とを比較すると、担体の前段部及び後段部を共に担
10 体セル密度 2.5mil/900cell とした場合の方が、共に担体セル密度 4.3mil
/600cell とした場合よりも NMHC 排出低減率が高い。

さらに、⑤の場合と⑥の場合とを比較すると、担体の前段部を担体セル密度 2.
5mil/900cell とし、後段部を担体セル密度 4.3mil/600cell とした場

合の方が、担体の前段部を4.3mil/600cellとし、後段部を担体セル密度2.5mil/900cellとした場合よりもNMHC排出低減率が高い。

これより、担体を前段部と後段部とに分割した場合には、後段部よりも前段部のセル密度が大きくなるように設定する。

- 5 このように、UCCのHC吸着剤にCON型ゼオライト（製品名：シェブロン製SSZ-33）を採用し、さらにUCCの最適化を図ることにより、HC浄化率を高く維持することが可能である。

以上、本発明の実施形態について実施例を挙げて説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

- 10 例えば、上記MCC10に三元触媒を用いたが、これはHC吸着量を減少させて脱離HCの酸化の効率を上げるためであり、上記UCC20のような、一つの担体に三元触媒層1とHC吸着層2を持たせた場合でも、同様な効果を得ることができる。

- 15 また、上記MCC10または上記UCC20の三元触媒層1にさらにニッケル（Ni）を添加するようにしてもよい。即ち、遷移金属のうちNiはCOを吸着し酸化させる能力が特に高く、三元触媒層1にNiを含ませることにより、三元触媒層1でのCOの酸化反応量が十分に確保され、三元触媒層1がより一層早期に昇温、活性化される。

- 20 また、上記の吸着触媒のゼオライトに、Ag, Fe, Ni, Cu等の遷移金属を担持させると、遷移金属とHCとの間に化学的吸着力が発生するため、図11に示すようにHCの脱離温度が向上する。

- 25 また、上記UCC20の三元触媒層1にさらにセリア（Ce）を添加するようにしてもよい。即ち、Ceは酸素吸蔵機能（O₂ストレージ機能）を有し、三元触媒層1がHC、COの多い還元雰囲気中にあっても吸蔵したO₂によってHCを良好に酸化除去可能であり、これによりHC浄化性能がより一層向上する。

請求の範囲

1. 内燃機関の排気通路に、異なる員環数の環状構造が交差する三次元構造を持つゼオライトを有する吸着剤を設けたことを特徴とする排ガス浄化装置。
2. 隣り合う同じ員環数の前記環状構造の中心線が一致しないことを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
3. 前記異なる員環数のうち、一方の員環数を持つ環状構造は排ガス中の H C 吸着機能を有し、他方の員環数を持つ環状構造は吸着された H C の放出を妨げる機能を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
4. 前記異なる員環数は、10 と 12 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
5. 前記ゼオライトは、三次元構造の一方向に員環数 10 の孔を持ち、残りの二方向に員環数 12 の孔を持つことを特徴とする、請求項 4 に記載の排ガス浄化装置。
6. 前記ゼオライトの組成比シリカ／アルミナが 20 ～ 1500 に設定されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
7. 前記の組成比シリカ／アルミナが 20 ～ 300 に設定されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の排ガス浄化装置。
8. 前記ゼオライトの組成比シリカ／アルミナが、900℃で前記ゼオライトの組織に崩れがないように設定されたことを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
9. 前記ゼオライトの担持量は、90 g／L ～ 130 g／L に設定されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
10. 前記ゼオライトに、Ag, Mn, Fe, Ni, Cu から選ばれる 1 つ以上の元素を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。
11. 前記吸着剤が担体に担持されるとともに、前記担体の下流側に三元触媒物質が担持されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。

1 2. 前記吸着剤が担体に担持されるとともに、前記吸着剤の表面に三元触媒層が形成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。

1 3. 前記三元触媒層に Ce を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の排ガス浄化装置。

5 1 4. 前記ゼオライトの担持量は、前記内燃機関の冷態始動時から前記三元触媒層の活性時までの間に前記内燃機関から排出される HC の総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されることを特徴とした請求項 1 2 に記載の排ガス浄化装置。

10 1 5. 前記担体の上流には、上流側三元触媒が設けられていることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の排ガス浄化装置。

1 6. 前記上流側三元触媒のセル密度は、前記担体のセル密度よりも高く構成されていることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の排ガス浄化装置。

15 1 7. 前記ゼオライトの担持量は、前記内燃機関の冷態始動時から前記上流側三元触媒の活性時までの間に前記内燃機関から排出される HC の総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の排ガス浄化装置。

1 8. 前記吸着剤は 160℃以上の温度で HC 放出能力が最大となることを特徴とする、請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。

20 1 9. 内燃機関の排気通路に、CON型の構造をもつゼオライトを有する吸着剤を設けたことを特徴とする排ガス浄化装置。

2 0. 前記ゼオライトは、環状構造が交差する三次元構造をもつ SSZ-26 または SSZ-33であることを特徴とする、請求項 1 9 に記載の排ガス浄化装置。

補正書の請求の範囲

[2005年6月30日(30.06.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1
—17は補正された；出願当初の請求の範囲18—20は取り下げられた。]

1. (補正後) 内燃機関の排気通路に、前記内燃機関から排出される排気ガスを浄化する排ガス浄化装置が設けられ、

前記排ガス浄化装置は、前記排気ガス中の炭化水素を吸着し昇温に伴って吸着した炭化

5 水素を脱離する吸着剤を担持した担体を有し、

前記吸着剤は、異なる員環数の環状構造が交差する三次元構造を持つゼオライトであることを特徴とする排ガス浄化装置。

2. (補正後) 前記吸着剤の表面に三元触媒層が形成されていることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。

10 3. (補正後) 前記三元触媒層にCeを含むことを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化装置。

4. (補正後) 前記ゼオライトの担持量は、前記内燃機関の冷態始動時から前記三元触媒層の活性時までの間に前記内燃機関から排出されるHCの総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されることを特徴とした請求項2に記載の排ガス浄化装置。

15 5. (補正後) 前記担体の上流には、上流側三元触媒が設けられていることを特徴とする、請求項2に記載の排ガス浄化装置。

6. (補正後) 前記上流側三元触媒のセル密度は、前記担体のセル密度より高く構成されていることを特徴とする、請求項5に記載の排ガス浄化装置。

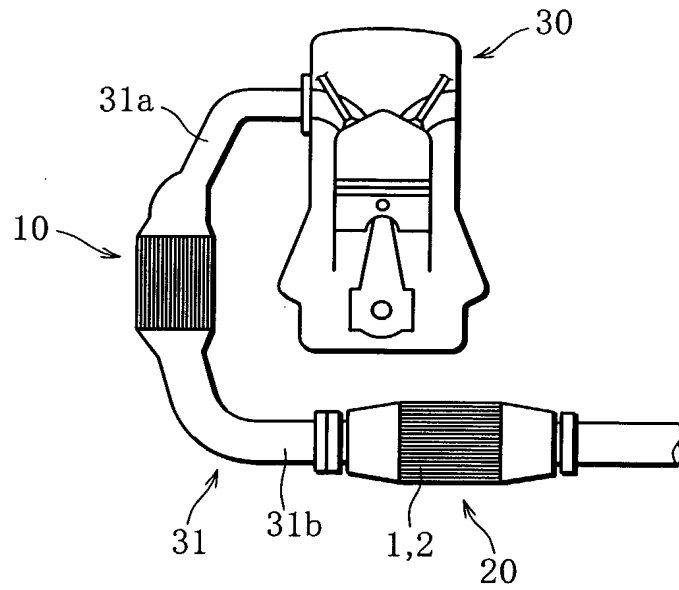
20 7. (補正後) 前記ゼオライトの担持量は、前記内燃機関の冷態始動時から前記上流側三元触媒の活性時までの間に前記内燃機関から排出されるHCの総量よりも大きい吸着能力を有するように設定されることを特徴とする、請求項5に記載の排ガス浄化装置。

8. (補正後) 前記吸着剤は、前記異なる員環数のうち、一方の員環数を持つ環状構造は排ガス中のHC吸着機能を有し、他方の員環数を持つ環状構造は吸着されたHCの放出を妨げる機能を有しているゼオライトであることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。

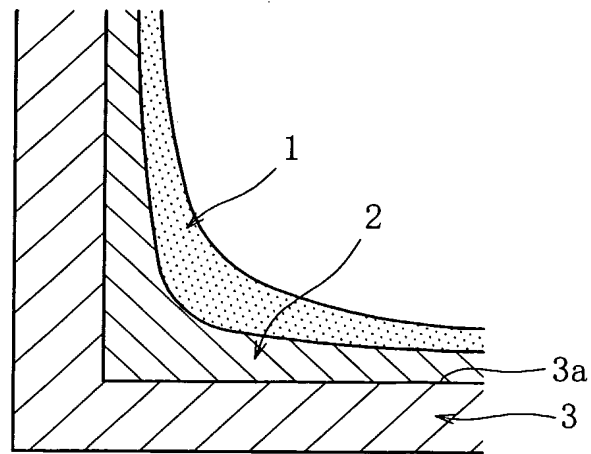
9. (補正後) 前記吸着剤は、組成比シリカ／アルミナが20～1500に設定されているゼオライトであることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
10. (補正後) 前記吸着剤は、組成比シリカ／アルミナが20～300に設定されているゼオライトであることを特徴とする、請求項9に記載の排ガス浄化装置。
- 5 11. (補正後) 前記吸着剤は、組成比シリカ／アルミナが、900℃で組織に崩れがないように設定されるゼオライトであることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
12. (補正後) 前記ゼオライトの担持量は、90g/L～130g/Lに設定されていることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
- 10 13. (補正後) 前記吸着剤に、Ag, Mn, Fe, Ni, Cuから選ばれる1つ以上の元素を含むことを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
14. (補正後) 前記担体の下流側に三元触媒物質が担持されていることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
15. (補正後) 前記吸着剤は160℃以上の温度でHC放出能力が最大となることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
- 15 16. (補正後) 前記吸着剤は、CON型の構造をもつゼオライトであることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
17. (補正後) 前記担体の下流には、下流側三元触媒が設けられていることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化装置。
- 20 18. (削除)
19. (削除)
20. (削除)

1/6

第 1 図

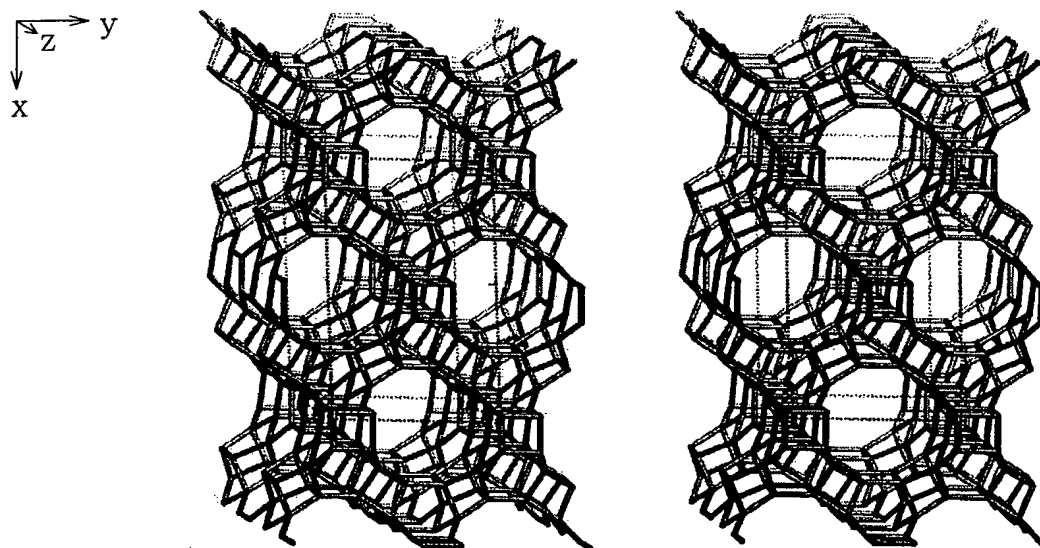


第 2 図

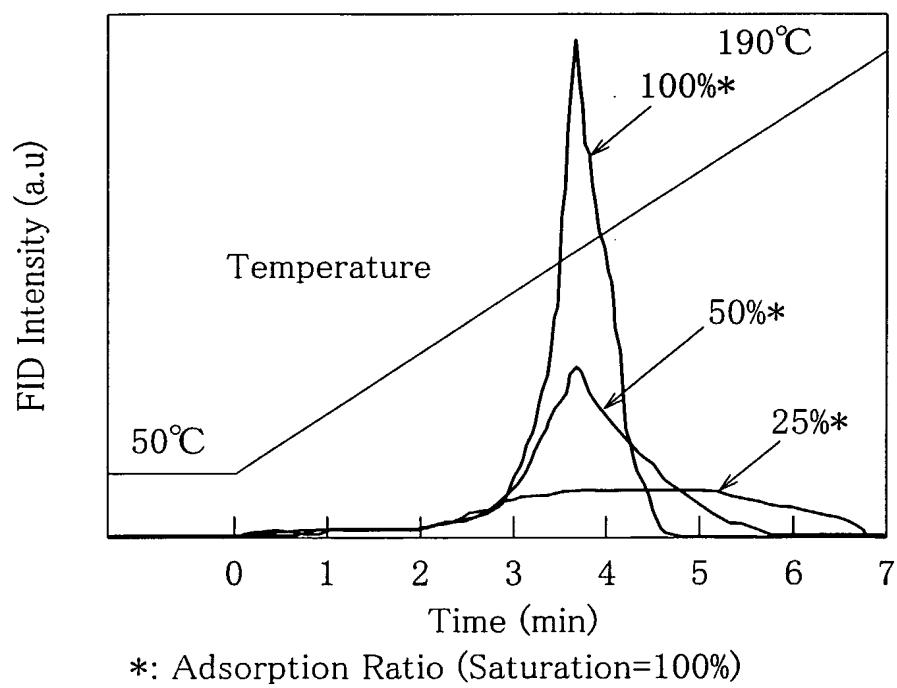


2/6

第 3 図

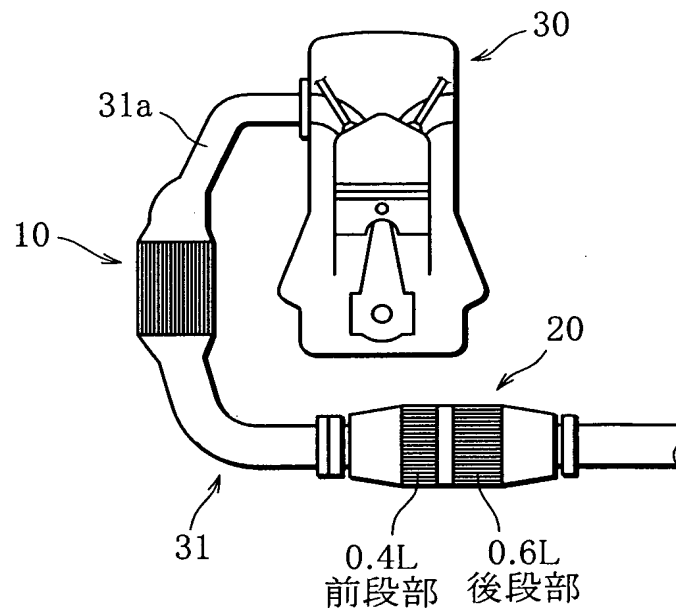


第 4 図

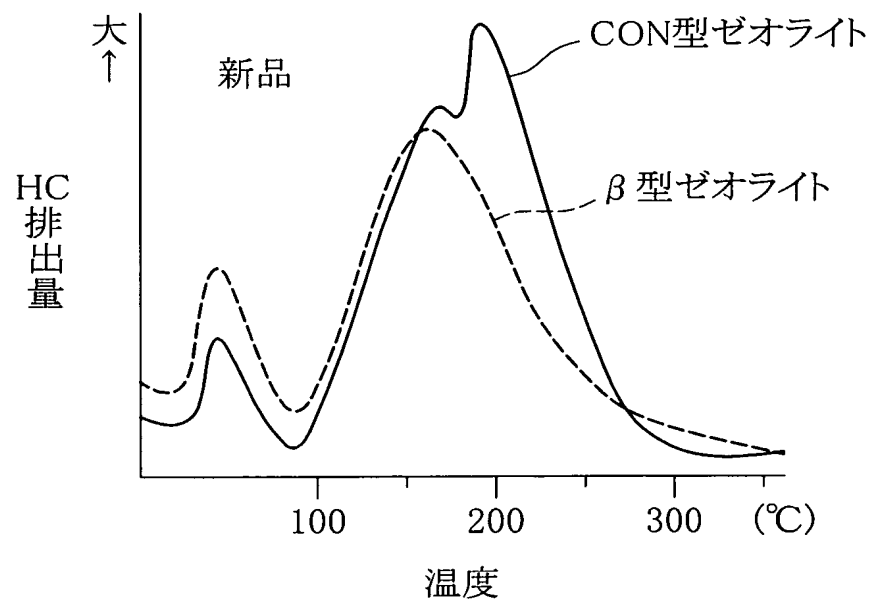


3/6

第 5 図

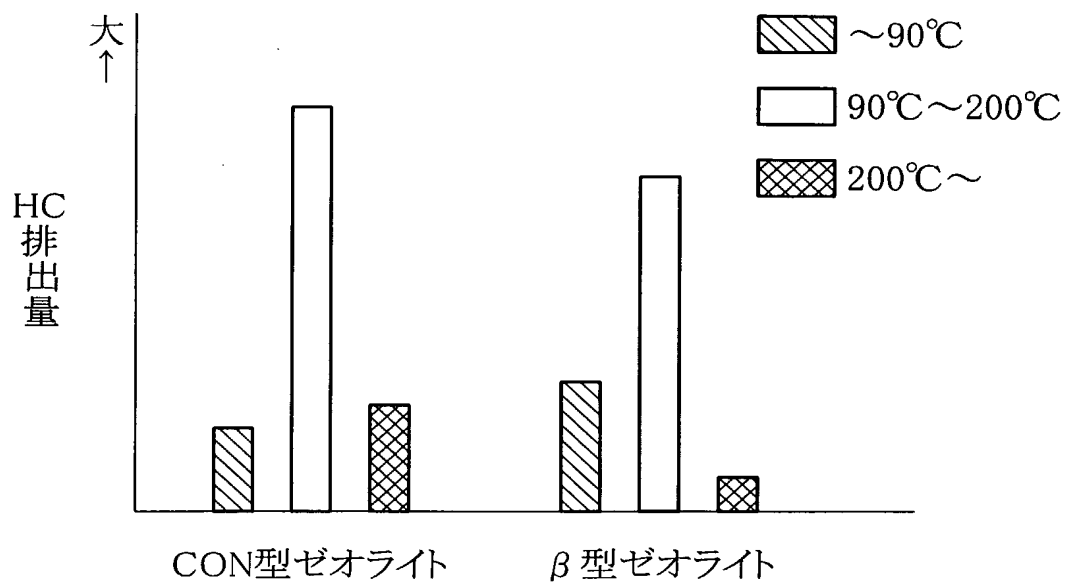


第 6 図

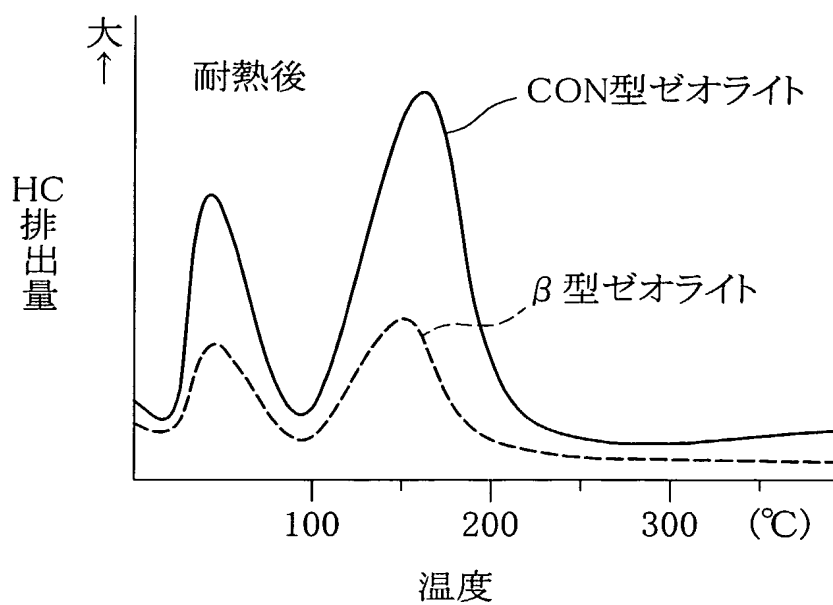


4/6

第 7 図

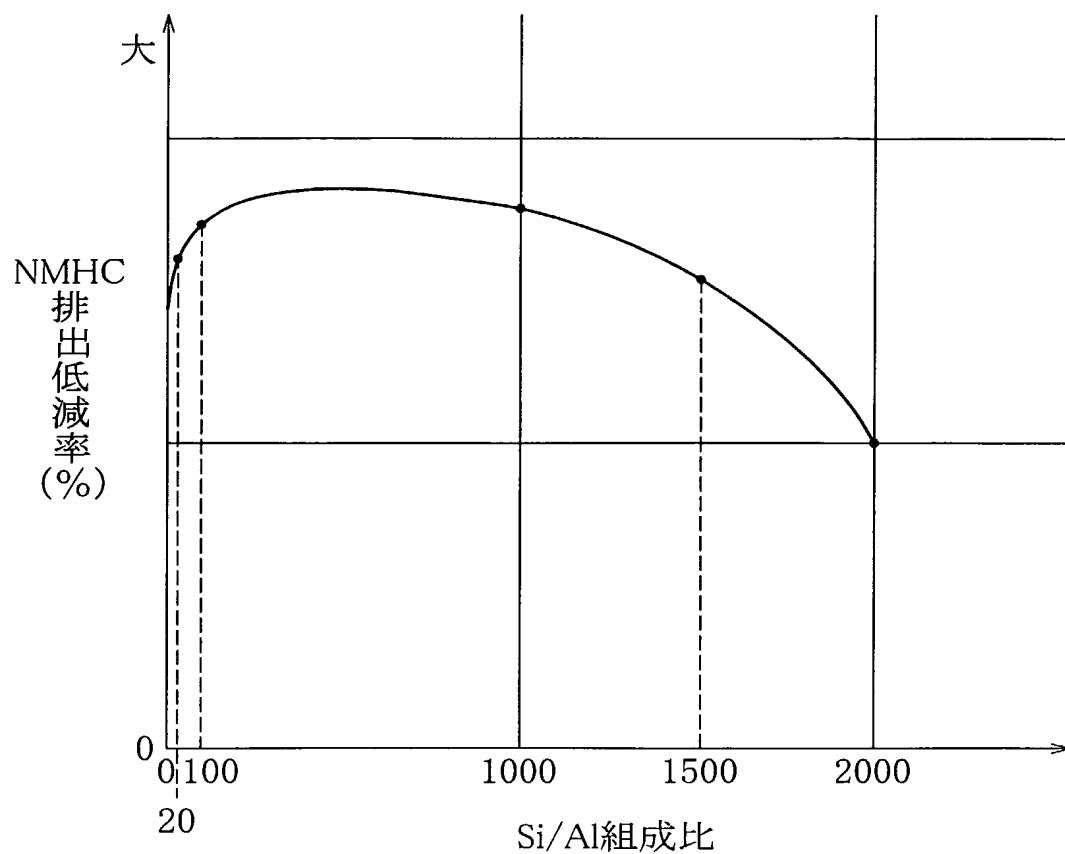


第 8 図

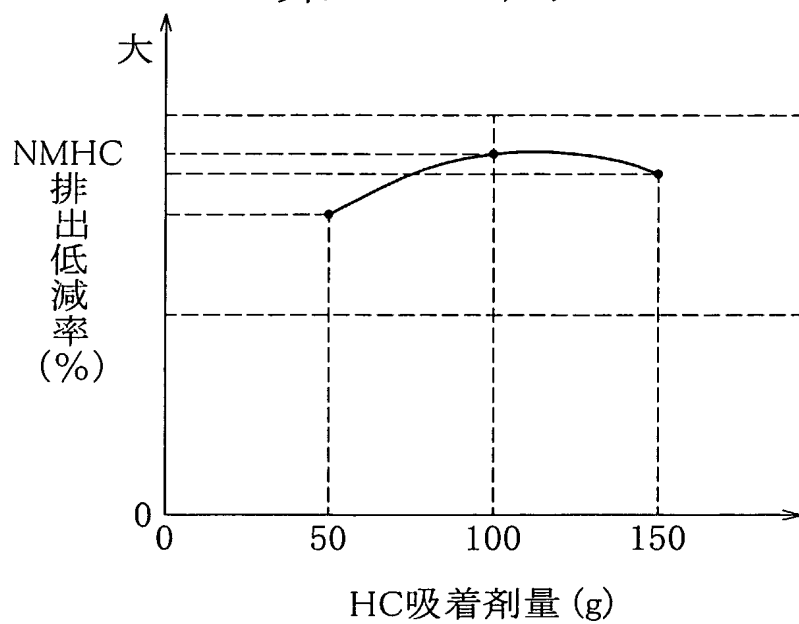


5/6

第 9 図

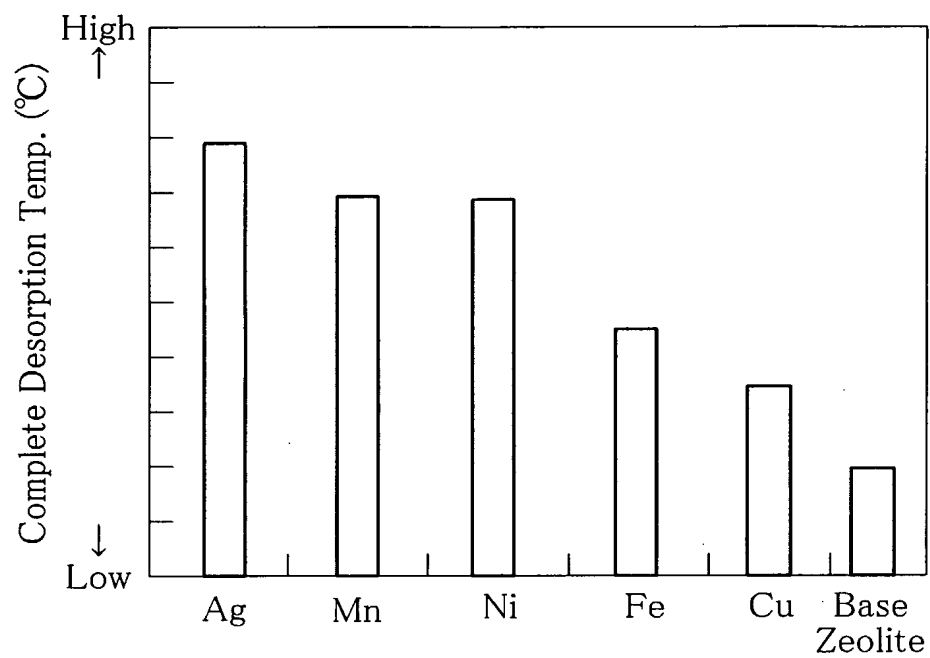


第 10 図



6/6

第 11 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/94, F01N3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B01J20/18, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-105821 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0001], [0019], [0023], [0025], [0043], [0046], [0047]; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 6-8, 10, 12-15, 17, 18
A	JP 2000-237584 A (Tosoh Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claim 1; Par. No. [0001] (Family: none)	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May, 2004 (27.05.04)

Date of mailing of the international search report

15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/94, F01N3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94,
B01J20/18, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P 2004-105821 A (日産自動車株式会社) 2004.04.08, 請求項1-7, 【0001】, 【0019】, 【0023】, 【0025】, 【0043】, 【0046】, 【0047】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-4, 6-8, 10, 12-15, 17, 18
A	J P 2000-237584 A (東ソー株式会社) 2000.09.05, 請求項1, 【0001】 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416